

**Травертины Булганакского грязевулканического очага
(Керченский полуостров): реконструкция источников вещества**

Термин «травертин» объединяет широкий спектр карбонатных пород, образующихся на земной поверхности или вблизи нее из минерализованных гидрокарбонатных вод. По изотопно-геохимическим характеристикам CO_2 травертины подразделяются на изотопно-легкие метеогенные ($\delta^{13}\text{C} -20...+2\text{‰ VPDB}$) и изотопно-тяжелые термогенные ($\delta^{13}\text{C} -1... +10\text{‰ VPDB}$). В образовании первых задействован изотопно-легкий биогенный и атмосферный CO_2 . Изотопно-тяжелые травертины образуются за счет CO_2 , главными источниками которого являются эмиссия мантийного CO_2 , отделение CO_2 от магматических расплавов, а также региональный и контактовый метаморфизм, вызывающий декарбонатизацию осадков [Pentecost, 2005]. Однако существует еще один глобальный процесс генерации изотопно-тяжелого CO_2 ($\delta^{13}\text{C} +5...+24\text{‰ VPDB}$), задействованного затем в карбонатообразовании – процесс метаногенеза [Campbell, 2006]. Эмиссия такого CO_2 на земную поверхность осуществляется через аппараты грязевых вулканов и связанные с ними минерализованные газифицирующие источники.

Данная работа посвящена детальной характеристике разновозрастных изотопно-тяжелых ($\delta^{13}\text{C} +8.1...+12.5\text{‰ VPDB}$) травертинов, связанных с малодобитными

газирующими минерализованными источниками Большого Тархана (Керченский п-ов). Объекты исследования расположены на территории классической активной Керченско-Таманской грязевулканической провинции в северо-восточной части Булганакского очага (45°26'30" с.ш., 36°26'15" в.д.). Очаг приурочен к тектоническим нарушениям, прослеженным до глубин 2–4 км. Район сложен мощными (до 3–4 км) толщами морских глинистых осадков с прослоями мелких песков (майкопская серия (P₃-N₁¹) [Шнюков и др., 2005]. На смежных территориях эти толщи обладают колоссальными ресурсами углеводородов и характеризуются мощным проявлением грязевого вулканизма [Лаврушин, 2012].

Минерализованные воды источников Большого Тархана изливаются на поверхность из чокракских известняков (N₁²). Холодные (18–23 °С) воды источников относятся к нейтральным-щелочным (pH 7.73–7.95) солоноватым растворам Cl-HCO₃-Na-Ca типа (мг/л): (HCO₃)⁻ 4030–6400; Cl⁻ 4270–6700; Na 4260–4500; Ca 93–221; Mg 41–57; B 288–430. Сопоставление гидрохимических характеристик воды, полученных в 1962 г. [Куришко и др., 1968] и в 2012 г. показало, что общая минерализация вод современных источников, концентрации Na⁺, Ca⁺, Sr²⁺, и HCO₃⁻, а также величины pH возросли. В составе спонтанных газов, выделяющихся вместе с минерализованными водами, наряду с (об. %) CH₄ (67.8) и CO₂ (32.0), также обнаружены тяжелые углеводороды (0.16) [Куришко и др., 1968]. Воды керченских травертиновых источников отличает тяжелый изотопный состав кислорода (δ¹⁸O +8.0...+13.0 ‰, VPDB). Гидрокарбонат характеризуется тяжелым изотопным составом углерода (δ¹³C +12.5...+19.8 ‰ VPDB).

Из восьми источников Большого Тархана только в четырех происходит активное карбонатообразование, вокруг остальных в настоящее время отлагается ил и соляные корки. Нами изучены как новообразованные, так и старые травертины. Новообразованные разности слагают коническую постройку 0.8 м высотой и диаметром основания 5 м, на вершине которой расположена чаша активного минерализованного источника. Поверхность новообразованных травертинов часто покрыта корками высолов, водорослями и микробиальными пленками. Старые травертины, как правило, пропитаны гидроксидами железа, образуют тонкие корки и цементируют фрагменты брекчированных чокракских известняков.

Травертины этих источников состоят преимущественно из кальцита. Также зафиксированы сидерит, галит, тинкалконит, трона, гейлюссит, нортупит и аморфные гидроксиды железа. Кальцит образует микритовые и спаритовые, реже слоистые и сферолитовые агрегаты. Были обнаружены отпечатки диатомовых водорослей и замещенные кальцитом растительные остатки. Кальцит содержит примеси (мас. %): MgO (0.26–2.16), FeO (< 0.87), SrO (0.15–0.73), BaO (0.28–0.98), MnO (< 0.43). Примесь Na₂O (0.09–0.60 мас. %) в кальците новообразованных травертинов обусловлена присутствием в микропористых агрегатах водорастворимых солей натрия, а не изоморфным вхождением Na в структуру кальцита. Это подтверждается крайне низким содержанием Na₂O (≤ 0.09 мас. %) в кальцитах старых травертинов, длительно промывавшихся атмосферными осадками.

В целом, и новообразованные, и старые травертины Большого Тархана отличаются простым минеральным составом и морфологией. Это позволяет предполагать, что температура вод источника не менялась значительно, и во всем временном интервале травертинообразования они оставались холодными. В этом случае закономерно отсутствие в этих травертинах арагонита, обычно кристаллизующегося из вод теплых и горячих источников (Т 30–60 °С) [Pentecost, 2005; Лаврушин, 2012]. Очень

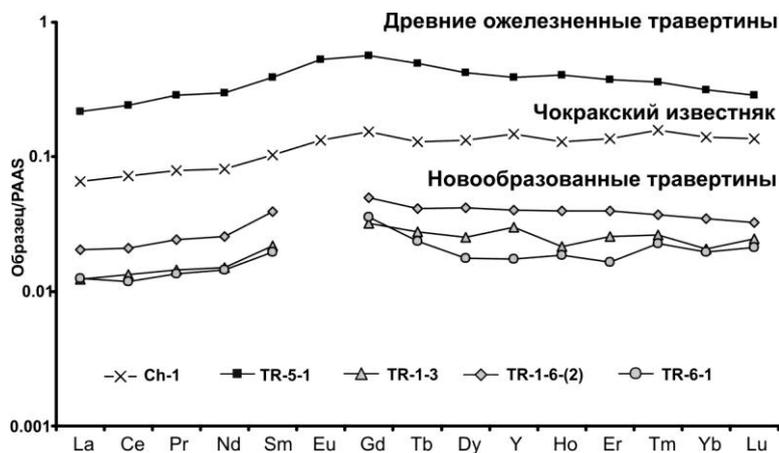


Рис. 1. Спектры PЗЭ + Y кальцитов из травертинов Керченского полуострова, нормированные на PAAS [Taylor, McLennan, 1985] в сравнении с чокракскими известняками.

низкие концентрации в водах Sr (2.0–3.7 мг/л), эффективно стабилизирующего метастабильный арагонит, также, по-видимому, способствовали возникновению кальцита. В источниках, из вод которых кристаллизуется арагонит, концентрации Sr варьируют от 8 до 30 мг/л [Pentecost, 2005]. Морфология минеральных индивидов и агрегатов кальцитов типична для продуктов кристаллизации из пересыщенных растворов.

По сравнению с чокракскими известняками (породами регионального водоносного коллектора) современные травертины значительно обеднены PЗЭ (Σ PЗЭ 2.6–4.8 г/т), тогда как в старых травертинах суммарное содержание PЗЭ на порядок выше (50.5 г/т) (рис. 1). Повышенные концентрации PЗЭ в старых травертинах, вероятнее всего, обусловлены их сорбцией на гидроксидах железа. Все PAAS-нормализованные спектры распределения PЗЭ + Y кальцитов из новообразованных травертинов подобны и близки к таковым PAAS. На диаграмме La–Th–Sc [Abanda, Hannigan, 2006] точки их составов располагаются непосредственно в поле PAAS. Кальциты керченских травертинов характеризуются тяжелым изотопным составом как углерода ($\delta^{13}\text{C} +8.1\text{...}+12.5\text{ ‰ VPDB}$), так и кислорода ($\delta^{18}\text{O} +10\text{...}+12.9\text{ ‰ VPDB}$). По сравнению с ними образец чокракского известняка имеет более облегченный изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C} -12.4\text{ ‰ VPDB}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O} +2.2\text{ ‰ VPDB}$).

Температуры флюидогенерации для кальцитов из современных травертиновых покровов источника Большой Тархан оценены по Mg–Li термометру [Kharaka, Mamer, 1989] и составляют 68–78 °С. Эти температуры, с учетом регионального геотермического градиента, соответствуют глубинам 2.5–3 км и отвечают уровню залегания майкопских глинистых отложений ($\text{P}_3\text{--N}_1^1$). Полученные гидрогеохимические данные свидетельствуют также о том, что через Булганакский грязевулканический очаг и его травертиновые источники идет разгрузка высокоминерализованных холодных Cl–HCO₃–Na–Ca вод, обогащенных I, Br и В. Геохимические характеристики этих вод позволяют отнести их к водоносному комплексу майкопских глин ($\text{P}_3\text{--N}_1^1$) [Альбов, 1956].

Таким образом, комплекс изотопно-геохимических данных свидетельствует о том, что воды минерального источника Большой Тархан возникли в процессе диагенеза

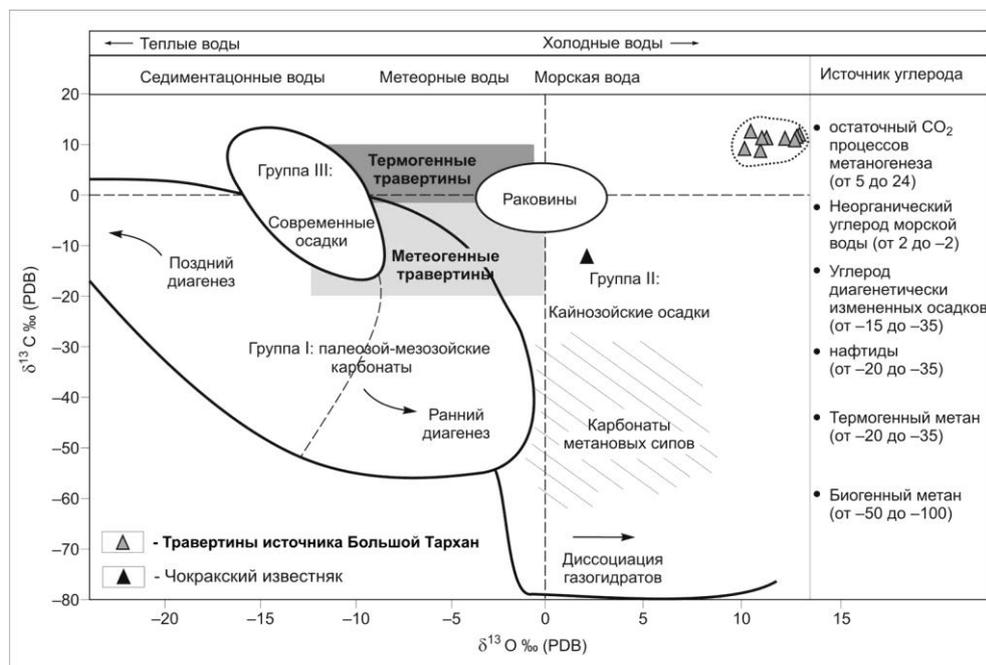


Рис. 2. Схема источников вещества, задействованных в образовании карбонатов, и важнейших биологических и химических факторов изотопного фракционирования С и О по [Campbell et al., 2006].

глинистых осадков, вероятно, майкопского возраста. Именно майкопская толща является главной нефтегазоносной толщей региона, созревание которой до сих пор сопровождается интенсивной генерацией углеводородов, в частности, метана. При отсутствии на Керченском полуострове магматических комплексов моложе палеозойского возраста, необычный изотопно-тяжелый состав углерода ($\delta^{13}\text{C} +8.1... +12.5 \text{ ‰ VPDB}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O} +10.1... +12.9 \text{ ‰ VPDB}$) кальцитов, кристаллизовавшихся из вод минерализованного источника Большой Тархан, убедительно подтверждает связь этих флюидов именно с процессом метаногенеза.

Изотопно-тяжелый углекислый газ ($\delta^{13}\text{C} +5...+24 \text{ ‰ VPDB}$) формируется при значительном фракционировании изотопов углерода в процессе глубокого диагенетического преобразования осадков, сопровождающегося образованием термогенного метана ($\delta^{13}\text{C}$ от -40 ‰ до -50 ‰ VPDB) (рис. 2) [Campbell, 2006]. При повышении давления такой CO_2 растворяется в формационных водах с образованием $(\text{HCO}_3)^-$ -иона, также обогащенного тяжелым изотопом углерода. С ростом концентрации $(\text{HCO}_3)^-$ -иона интенсивность взаимодействия вода-порода значительно возрастает, и растворы резко обогащаются макро- и микроэлементами, включая РЗЭ. Подъем таких вод к поверхности осуществляется по активным разломам глубокого заложения [Maercklin et al., 2004]. При сбросе давления комплекс $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_{2\text{aq}}$ стремительно распадается с образованием осадка карбоната кальция: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_{2\text{aq}} \rightarrow \text{CO}_{2\text{газ}} \uparrow + \text{CaCO}_{3\text{тв}} \downarrow$. Этот процесс способствует дальнейшему фракционированию изотопов углерода и РЗЭ [Choi et al., 2009]. Как следствие, карбонатные осадки источников, воды которых возникли в связи с процессом метаногенеза, приобретают комплекс уникальных изо-

топно-геохимических характеристик: (1) тяжелый изотопный состав углерода и (2) кислорода и (3) обогащение тяжелыми РЗЭ. Этим модельным представлениям целиком соответствуют полученные изотопно-геохимические характеристики вод и карбонатных осадков керченских травертиновых источников.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта НАН Украины и СО РАН № 1 (2013).

Литература

- Альбов С. В.* Гидрогеология Крыма. Киев: АН УССР, 1956. 179 с.
- Куршико В. А., Месяц И. А., Тердовидов А. С.* Гидрогеология грязевого вулканизма Керченского полуострова // Геологический журнал. 1968. Т. 28. № 1. С. 49–59.
- Лаврушин В. Ю.* Подземные флюиды большого Кавказа и его обрамления. М.: ГЕОС, 2012. 348 с.
- Шнюков Е. Ф., Шереметьев В. М., Маслаков Н. А. и др.* Грязевые вулканы Керченско-Таманского региона. Краснодар: ГлавМедиа, 2005. 176 с.
- Campbell K. A.* Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2006. Vol. 232. P. 362–407.
- Abanda P., Hannigan R.* Effect of diagenesis on trace element partitioning in shales // *Chemical Geology*. 2006. Vol. 230. P. 42–59.
- Choi H., Yun S., Koh Y. et al.* Geochemical behavior of rare earth elements during the evolution of CO₂-rich groundwater: A study from the Kangwon district, South Korea // *Chemical Geology*. 2009. Vol. 262. P. 318–327.
- Kharaka Y., Marner R.* Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins // In: *Thermal history of sedimentary basins, methods and case histories*. New York: Springer, 1989. P. 99–117.
- Maercklin N., Haberland C., Ryberg T., et al.* Imaging the Dead Sea Transform with scattered seismic waves // *Geophysical Journal International*. 2004. Vol. 158. P. 179–186.
- Pentecost A.* Travertine. Berlin-Heidelberg: Springer, 2005. 445 p.